UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(Mentions sciences)

PAR

M. DIMITRE IVANOFF

CHIMISTE-DIPLOMÉ DE L'UNIVERSITÉ DE SOFIA

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

1re THÈSE. — Hydrogénation catalytique et empêchement stérique. Etude de quelques cétones isomères en C_9,

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 17 Juillet 1923 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs { *MM. MINGUIN.* *VAVON.*

RAMBERVILLERS

IMPRIMERIE HOLVECK & REMY

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(Mentions sciences)

PAR

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M. DIMITRE IVANOFF

CHIMISTE-DIPLOMÉ DE L'UNIVERSITÉ DE SOFIA

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

1re THÈSE. — Hydrogénation catalytique et empêchement stérique. Etude de quelques cétones isomères en C^9,

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 17 Juillet 1923 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs *MM. MINGUIN. VAVON.*

RAMBERVILLERS

IMPRIMERIE HOLVECK & REMY

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. PETIT

Assesseur ; M. GAIN

Professeurs honoraires :

MM. HALLER, BLONDLOT, CARTAN, BLAISE
LE MONNIER, THOULET, MULLER

Chargé de cours honoraire :

M. MILLOT

Professeurs :

MM.	PETIT	Chimie Agricole.
	VOGT	Mathématiques appliquées.
	GUNTZ. . . .	Chimie minérale.
	CUENOT . . .	Zoologie.
	MINGUIN . . .	Chimie.
	GAIN	Botanique.
	GUTTON . . .	Physique.
	GUYOT. . . .	Chimie tinctoriale (en congé).
	HUSSON . . .	Mécanique rationnelle.
	MAUDUIT. . .	Electrotechnique.
	N....	Géologie.
	LEAU	Calcul différentiel et intégral.
	BOURION. . .	Chimie physique et électrochimie.
	DARMOIS E. .	Physique.
	VAVON. . . .	Chimie organique.
	TRAVERS. . .	Chimie industrielle.
	N....	Minéralogie
	DARMOIS G. .	Analyse supérieure
	BOLIN. . . .	Zoologie appliquée.
	CROZE. . . .	Physique.
	GRUMBACH . .	Physique.

Chargés de Cours :

MM.	GOURTOT . .	Chimie appliquée à la teinture.
	JOLY	Géologie.
	LONGCHAMBON	Minéralogie.

Maîtres de Conférences :

MM.	MOREAU . . .	Botanique.
	MENTRÉ . . .	Mécanique appliquée.

Secrétaire : M. BERTRAND.

A MONSIEUR

François-Georges PICOT

MINISTRE PLÉNIPOTENTIAIRE DE FRANCE
EN BULGARIE.

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

Monsieur G. VAVON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE

Hydrogénation catalytique et empêchement stérique. - Etude de quelques cétones isomères en C^9.

INTRODUCTION

Sur l'empêchement stérique.

En 1879, N. Menschutkin publia deux articles(1) intitulés : «L'influence de l'isomerie des alcools et des acides sur la formation d'éthers-sels». L'auteur étudia la vitesse d'éthérification des alcools et des acides et donna un long tableau des résultats obtenus. Il formule la loi suivante : «La vitesse d'éthérification des alcools et des acides, comme toutes leurs propriétés physiques et chimiques, dépend uniquement de la structure de la chaîne des carbones. Plus la chaîne est ramifiée, plus la vitesse d'éthérification du groupement fonctionnel diminue.»

D'autre part, on connaissait un certain nombre de réactions anormales. Je n'en citerai que quelques-unes :

Ainsi A. W. v. Hofmann(2) ne put saponifier par les moyens habituels, le 2-3-4-6- tétraméthylbenzonitrile.

De même E. Beckmann(3) observa que la benzopinacoline C^6H^5-CO--C$(C^6H^5)^3$ ne donnait pas d'oxime.

En 1894 seulement V. Meyer publia aux Berichte(4) un article intitulé : «Sur une loi spéciale de la formation d'éthers-sels des acides aromatiques». Il voulut préparer l'éther méthylique de l'acide mésitylènearbonique en présence de gaz chlorhydrique et ne l'obtint qu'avec un

(1) Lieb. Ann. t 195. p. 334 (1879) ; 197, 193,
(2) Ber. t 17, p. 1915 (1884) ; t 18, p. 1825 (1885).
(3) Lieb. Ann. t 252 p. 14. (1889)
(4) Ber. t 27. I. p. 510 (1894)

rendement de 9 %, tandis que l'acide benzoïque lui donna dans les mêmes conditions 92% d'éther-sel. Il chercha les causes de cette anomalie en éthérifiant d'autres acides aromatiques plus ou moins substitués(1) et trouva que cet empêchement d'éthérification dépend de la position qu'occupent les radicaux. Les positions ortho (2 et 6) par rapport au groupement carboxylique influent défavorablement sur l'éthérification. Il émit alors l'hypothèse suivante pour expliquer ces faits: «Les radicaux reliés aux carbones voisins du groupement carboxyle empêchent, par le volume qu'ils occupent, la fonction acide d'accéder au radical alcoolique».

Victor Meyer reprenait donc sous une autre forme les idées de Menschutkin et la théorie ainsi annoncée fit l'objet des travaux de nombreux chimistes: en moins de dix ans furent publiés plus de 500 mémoires.

Si cette théorie se trouve vérifiée dans bien des cas avec tous les groupements fonctionnels, il n'en est pas moins vrai qu'elle est en défaut pour certaines réactions. Ainsi Golsdschmidt et Jungelrechsen (2) constatèrent que la réduction des acides aromatiques orthonitrés était plus facile que celle de leurs isomères.

De même Cohen et Miller(3) montrèrent que les substitutions en méta retardent plus l'oxydation des chaînons latéraux que les substitutions en ortho.

Par exemple, pour les toluènes dichlorés, le

(1) Ber. t 27. p. 1582 (1894).

(2) Ber. t 39, p. 651 (1906) ; Mon. Heft. t 18, p. 437 (1897) ; t. 19, p. 403 (1898) ; t, 20, p. 734 (1899).

(3) Proc. chim. soc. t 20, p. 11.

dérivé $C^6H^3CH^3(1)Cl^2(2, 6)$ s'oxyde plus vite que C^6H^3-$CH^3(1)Cl^2(3, 5)$.

Pour expliquer ces anomalies on créa d'autres théories, dont la plus importante fut celle de Michael (1) ; ce dernier attribua l'influence des radicaux au signe de leur charge électrique.

Nef (2) unit les théories extrêmes et donna une explication moyenne de l'empêchement de réaction. D'après lui le volume qu'occupent les radicaux et aussi leur nature chimique ont leur part dans l'empêchement.

Si on écarte les cas où les substituants sont des radicaux à grande affinité chimique et que l'on envisage seulement les radicaux aliphatiques saturés, la théorie de l'empêchement stérique se trouve vérifiée d'une façon satisfaisante. L'influence qu'exerce le radical est alors dûe seulement à son volume et non pas à d'autres facteurs étrangers à l'empêchement stérique.

Comme je l'ai déjà dit, la bibliographie de l'empêchement stérique est considérable. Je ne mentionnerai ici que ce qui a trait aux cétones.

Les cétones réagissent avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, l'hydrazine, la semicarbazide, les bisulfites alcalins, l'acide cyanhydrique, le pentachlorure de phosphore, l'hydrogène, etc...

Les mesures quantitatives ont été faites seulement avec quelques-uns de ces réactifs.

J'exposerai d'abord les travaux concernant les réactions qualitatives de la fonction cétone, puis ceux qui portent sur des réactions quantitatives.

Formation des oximes et des hydrazones. — La formation des hydrazones est analogue à celle des oximes

(1) Ber. t 39. p. 2133 (1906) ; t 42, p. 310, p. 3157 (1909).
(2) Lieb Ann t 298, p. 207 (1897).

Les cétones qui ne donnent pas d'oximes, dans la plupart des cas, ne forment pas non plus d'hydrazones.

Ainsi l'acéodurol, $C^6H(CH^3)^4$ (2,3,4,5)-CO-CH^3 (1) et l'acétoisodurol $C^6H(CH^3)^4$ (2,3,4,6)-CO-CH^3 (1) ne forment ni oximes ni phénylhydrazones (1).

On trouva ainsi que la benzopinacoline C^6H^5CO-$C(C^6H^5)^3$ (2), la phénylmésitylcétone, C^6H^5-CO-$C^6H^2(CH^3)^3$, le dibenzoylmésitylène $C^6H(CH^3)^3$ (1, 3, 5) $(CO$-$C^6H^5)^2$ (2, 6) ; le diacétoisodurol, $C^6(CH^3)^4$ (1, 3,4, 5) $(CO$-$CH^3)^2$ (2, 6), l'acétopentaméthylbenzène, $C^6(CH^3)^5$ CO-CH^3 (3) ne donnent pas d'oximes.

Victor Meyer et Killgren (4) observèrent que les cétones suivantes de la première colonne sont incapables de donner des oximes et que celles de la deuxième colonne ne forment ni oximes ni phénylhydrazones.

(R = le radical monovalent C^6H^2 $(CH^3)^3$-).

R-CO-CH^3	R-CO-CH^2Cl
R-CO-C^2H^5	R-CO-$CHCl^2$
R-CO-C^3H^7 (n. et i.)	R-CO-CCl^3
R-CO-C^6H^5	R-CO-CH^2-C^6H^2 CO^2H.

P. Petrenko - Kritschenko et L. Ephrussi (5) montrèrent que l'éther-sel des acides acétondicarboniques diméthylés et diéthylés ne donnent ni oximes ni phénylhydrazones.

Action du pentachlorure de phosphore. — On sait que le pentachlorure de phosphore réagit sur les cétones d'après l'équation :

(1) A. Claus et A. Stiebel — Ber. t 30 p. 3101 (1887).
(2) E. Beckmann — Lieb. Ann t 252. p. 11 (1889).
(3) F. Baum — Ber. t 28. p. 3207 (1895).
(4) Ber. t 29, p. 836 (1896).
(5) Lieb Ann t 289, p. 59. (1896)

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO + PCl^5 = POCl^3 + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CCl^2$$

mais il y a des cétones qui ne donnent pas cette réaction. G. Borsche et R. Fittig(1) trouvèrent que des cétones contenant le groupement-CO-CCl^2- ne se combinent pas au pentachlorure de phosphore ou ne s'unissent à lui que très difficilement.

P. Petrenko-Kritschenko(2) montra que le dérivé trialcoylé de l'éther-sel de l'acide acétondicarbonique, $CO\begin{matrix} CH^2\text{-}CO^2R, \\ CH^2\text{-}CO^2R, \end{matrix}$ réagit à peine avec le pentachlorure de phosphore, tandis que le dérivé tétraalcoylé du même acide ne réagit pas. Le dérivé diphénylé du même acide donne très difficilement cette réaction(3).

Addition de l'acide cyanhydrique. — V. Meyer montra que l'hexabromacétone ne se combine pas avec l'acide cyanhydrique(4).

Etudes quantitatives.

L'étude de la vitesse de réaction des cétones au moyen de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine et du bisulfite de potassium a été faite par P. Petrenko-Kritschenko et ses élèves. L'ensemble de leurs travaux fut publié aux Liebig Annalen(5).

Mode opératoire. — Avec chacun de ces réactifs ils opèrent sur des solutions hydroalcooliques n/100 (à 50% d'alcool pour les oximes et les phénylhydrazones et 30% pour les combinaisons bisulfitiques). La solution cétonique et celle du réac-

(1) Lieb. Ann. t 133. p. 114. (1865).
(2) Lieb. Ann. t 289. p. 52 (1898).
( ) M. Dunschmann et H. v. Pechmann — Lieb, Ann. t 261, p. 185. (1891).
(4) Ber. t 28, p. 2778. (1895)
( ) t 341, p. 150. (1905)

tif sont mélangées, abandonnées à température ordinaire et un seul dosage est fait au bout d'une heure.

Pour les oximes et les phénylhydrazones ils emploient la base libre. Le réactif qui n'a pas réagi (hydroxylamine ou phénylhydrazine) est titré par l'iode mis en excès, excès que l'on dose à l'hyposulfite.

De même pour les essais au bisulfite, le bisulfite qui n'a pas réagi est titré à l'iode.

De ses nombreuses expériences, P. Petrenko-Kritschenko a déduit les lois suivantes, concernant la vitesse de réactions des cétones.

1) Les cétones cycliques à l'exception de celles du groupe du triméthylène, réagissent plus vite que les cétones acycliques correspondantes.

2) Le classement reste presque le même avec tous les réactifs précités.

Voici quelques exemples de ces deux lois:

	Oxime°/.	Phénylhydraz.°/°	Comb. bisulf.°/.
$CH^2(CH^2\text{-}CH^2)_2CO$	92	39,7	35
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	36,8	10	2
$CH^2(CH^2\text{-}CH^2)_2CO$	61,8	42,3	7
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	37,9	11	1,8
$CH^2(CH^2)_2CH^2\text{-}CO\text{-}C^2H^5$	32,4	7,5	—
$CH^3CH(CH^3)CO\text{-}C^2H^5$	28,9	3,7	—

	Oxime°/₀	Phénylhydraz.°/₀	Comb. bisulf°/₀
CH^2 | $>$ $CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ CH^2	9,1	5,6	0,0
CH^3 $>$ $CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ CH^3	33	15	2,7

3) Pour les cétones acycliques la vitesse de réaction diminue avec l'augmentation des radicaux méthyléniques.

Par ex.	Oxime %
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$	82
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	79,2
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2CH^3$	74,6
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2CH^2\text{-}CH^3$	67,6

P. Petrenko-Kritschenko trouva aussi que la vitesse de réaction de la phénylhydrazine sur les cétones dépend du milieu.

Je ne cite que les résultats obtenus après une heure avec l'acétone ordinaire :

	Benzène	Nitrobenz.	Ligroïne	Ac. acétique
Acétone —	28,9%	34,9%	55,3%	65,2%

En opérant comme P. Petrenko-Kritschenko on peut commettre l'erreur suivante : au bout d'un temps assez long (une heure est un temps relativement long pour la température de 18°) la limite de réaction peut être atteinte et ce n'est plus une étude de vitesse de réaction que l'on fait, mais une détermination de limite. Or *a priori* il n'y a aucune raison pour que la limite varie parallèlement à la vitesse et par suite soit conforme aux lois de l'empêchement stérique.

A.W. Stewart(1) publia deux mémoires sur la vitesse de réaction de quelques cétones avec le

(1) Proc. Chim. Soc. t 87. p. 185 (1905) ; 87, 410.

sulfate d'hydroxylamine et le bisulfite de sodium.

Il opère dans de la glace sur des solutions hydroalcooliques n/12. Toutes les 10 minutes il prélève un même volume pour tous les essais et titre à l'iode.

Les résultats de ces expériences confirment les conclusions de P. Petrenko-Kritschenko.

Enfin dans le laboratoire de M. Vavon, M. Kleiner(1) étudia la même vitesse de réaction avec l'hydroxylamine et l'hydrogène sur la dipropylcétone et sur la diisopropylcétone et montra que la vitesse est la plus faible pour la seconde cétone que pour la première.

De ce court exposé historique sur l'empêchement stérique de la fonction cétone, il ressort qu'une étude sur des cétones isomères n'a pas été faite.

Je me suis proposé d'étudier quelques cétones au point de vue de l'empêchement stérique qu'elles pouvaient présenter non seulement dans la formation d'oximes et de phénylhydrazones, mais dans leur hydrogénation catalytique en présence de noir de platine, hydrogénation qui, comme l'a montré M. Vavon(2), conduit aux alcools correspondants.

J'ai choisi comme corps à comparer, quatre cétones isomères en C^9.. Ces corps n'ayant aucune fonction de caractère prononcé et ayant le même poids moléculaire, ainsi que des propriétés physiques (solubilité, viscosité etc.) voisines, traduiront le plus exactement possible l'influence du volume occupé par les radicaux.

Le travail est divisé en six chapitres qui sont

(1) Thèse de la faculté des sciences de Nancy, 1923.

(2) Thèse du doctorat, Paris, 1913.

les suivants :

1) Préparation des corps.
2) Formation des oximes.
3) Formation des phénylhydrazones.
4) Hydrogénation des cétones.
5) Préparation des alcools correspondants.
6) Application à l'hydrogénation du camphre.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de chimie organique de l'Institut chimique de Nancy.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon Maître M. Vavon, qui m'a inspiré ce travail et m'a guidé au cours de son exécution ; qu'il veuille bien me permettre de lui exprimer ici toute ma reconnaissance et tout mon dévouement.

J'adresse également mes remerciements à M. Guntz directeur de l'Institut Chimique, et à mes chers professeurs et maîtres ; ils peuvent être certains d'avoir contribué pour beaucoup de par leur enseignement et leur bienveillance, à me faire aimer ce pays où j'ai vécu quelques belles années et où, quoique étranger, j'ai trouvé de fidèles amis.

CHAPITRE I.

Préparation des Cétones.

PRÉPARATION DE LA NONANONE — 5

(Dibutylcétone, valérone n.), C^4H^9-CO-C^4H^9

Le schéma suivant indique sommairement le mode opératoire que j'ai employé pour préparer ce corps à partir de l'alcool butylique normal :

$C^4H^9OH \longrightarrow C^4H^9Cl \longrightarrow C^4H^9MgCl \longrightarrow C^4H^9\text{-}CO^2H \longrightarrow C^4H^9\text{-}CO\text{-}C^4H^9$.

L'alcool butylique que j'avais à ma disposition était de l'alcool du commerce, mais tout à fait pur qui passait bien à son point d'ébullition — 117°.

Chlorure de butyle n. — Pour préparer ce corps j'ai eu recours à l'ingénieuse méthode que M. Fournier (1) a donné pour la préparation des bromures primaires et secondaires des hydrocarbures, en faisant réagir du gaz bromhydrique sur les alcools correspondants. Le principe de la méthode est le suivant : La réaction

$$R\text{-}OH + HX \rightleftarrows RX + H^2O$$

est une réaction réversible, mais le dérivé halogéné que l'on cherche à préparer ayant un point

(1) Bull. Soc. Chim. (3) t 35. p. 621 (1906)

d'ébullition inférieur à celui de l'alcool correspondant, est éliminé au fur et à mesure de sa formation.

L'équilibre de cette façon est détruit et la réaction s'effectue de gauche à droite.

Dans le cas qui nous occupe l'alcool butylique bout à 117°, et le chlorure de butyle à 78°.

L'appareil dont je me suis servi pour cette préparation est ainsi composé :

1) Un appareil producteur de gaz chlorhydrique à partir du sel marin et de l'acide sulfurique.

2) Un ballon contenant de l'alcool butylique plongeant dans un bain de paraffine et surmonté d'une colonne Vigreux de 50 cm. de hauteur. Cette colonne porte un thermomètre et, est suivi d'un réfrigérant descendant.

L'opération s'accomplit en deux phases :

1) L'alcool est maintenu à une température inférieure de quelques degrés à son point d'ébullition ; pendant ce temps tout le gaz chlorhydrique est absorbé et on n'observe aucun dégagement de vapeurs.

2) L'alcool une fois saturé de gaz chlorhydrique, la température du bain de paraffine est élevée de manière à déterminer la distillation du chlorure. Au commencement, en maintenant le thermomètre de la colonne à 78°, il passe du chlorure de butyle qui ne forme qu'une seule couche dans le flacon récepteur. A la fin de l'opération on élève la température du bain de paraffine, le thermomètre monte jusqu'à 100°, et les vapeurs qui passent sont formées de chlorure de butyle, d'eau et d'alcool butylique qui n'a pas réagi. En ce moment il se forme deux couches dans le flacon récepteur.

La couche supérieure est décantée, lavée deux fois, d'abord à l'eau, puis avec une solution étendue de soude, pour éliminer l'acide chlorhydrique, séchée et distillée.

Le rendement en chlorure de butyle est de 40%.

La couche inférieure est une solution aqueuse de l'alcool butylique, on l'étend d'eau et l'alcool surnage. On peut utiliser cet alcool, ainsi que la fraction qui, lors de la distillation du chlorure de butyle, passe au-dessus de 78°. Cela permet d'améliorer le rendement du chlorure de butyle à partir de l'alcool et de le rendre presque théorique.

Acide valérique normal, $C^4H^9\text{-}CO^2H$. — J'ai préparé cet acide à partir du chlorure de butyle par la méthode des organomagnésiens de Grignard. L'acide s'obtient d'après les réactions suivantes :

$$C^4H^9Cl + Mg = C^4H^9MgCl.$$

$$C^4H^9MgCl + CO^2 = C^4H^9.CO^2.MgCl.$$

$$C^4H^9.CO^2.MgCl + H^2O = C^4H^9CO^2H + MgCl(OH).$$

Mais à côté de cette réaction principale, il peut se produire des réactions secondaires qui donnent lieu à la formation d'alcool butylique, de valérone et de tributylcarbinol :

$$C^4H^9MgCl + O = C^4H^9\text{-}O\text{-}MgCl. (1)$$

$$2\ C^4H^9MgCl + CO^2 = C^4H^9\text{-}CO\text{-}C^4H^9 + (MgCl)^2O (2)$$

$$3\ C^4H^9MgCl + CO^2 = (C^4H^9)^3\text{-}C\text{-}O\text{-}MgCl + (MgCl)^2O. (3)$$

Pour qu'il se fasse de l'alcool butylique, la présence d'oxygène est nécessaire ; par conséquent si on prend la précaution d'opérer dans un gaz inerte, sa formation sera évitée.

La valérone et le tributylcarbinol semblent se faire quand la quantité de gaz carbonique est limitée, ce qui revient au même, quand la fixation de ce gaz se fait très lentement.

D'après Bodroux(1), le magnésien du paradibromobenzène et parachlorobromobenzène avec du gaz carbonique à chaud donnent surtout les dérivés disubstitués de la benzophénone, tandis qu'à froid il se fait de préférence de l'acide benzoïque monohalogéné.

Cr. Schroeter(2) avec le magnésien du monobromobenzène et un tiers de molécule de gaz carbonique à chaud, obtient du triphénylcarbinol, de la benzophénone et du diphényle.

Dans la bibliographie je n'ai pas trouvé d'expériences semblables sur des magnésiens de la série grasse.

Dans les quelques expériences qui suivent j'ai fait varier successivement chacun des divers facteurs qui semblent régler ces réactions, afin de trouver les meilleures conditions pour la préparation de l'acide valérique. J'ai étudié les facteurs suivants : temps, température et quantité de gaz carbonique.

Dans chaque expérience j'ai employé : 92 gr. de chlorure de butyle (1 mol.), 24 gr. de magnésium (1 atome) et 300 gr. d'éther anhydre.

La préparation du magnésien se fait pendant six heures en agitant le ballon sur l'appareil de Grignard. Le magnésien final est décomposé avec de la glace en présence de l'acide chlorhydrique. Comme la solution éthérée peut contenir outre

(1) C. r. t 137, p. 710 (1903)
(2) Ber. t 40, II, p. 1584. (1904).

l'acide valérique, les produits secondaires non acides de cette réaction, on la neutralise avec une solution de soude afin d'extraire l'acide. Le valérate de sodium est décomposé avec de l'acide chlorhydrique et l'acide valérique qui surnage est extrait à l'éther, séché et distillé.

Les autres produits sont fractionnés d'abord sous vide puis à la pression ordinaire.

1re Expérience. — Après avoir préparé le magnésien on fait passer un courant de gaz carbonique pendant 10 h. à température ordinaire. L'acide valérique est obtenu avec un rendement de 25%.

J'ai d'abord attribué ce mauvais rendement à une oxydation partielle du magnésien, ce qui m'a amené à faire la deuxième expérience.

2e Expérience. — Le magnésien est préparé dans une atmosphère d'azote. Le courant du gaz carbonique est maintenu aussi pendant 10 h.

Rendement en acide valérique 28%.

3e Expérience. — Dans cette expérience, comme dans celles qui suivent, le magnésien est fait en atmosphère d'azote. Le magnésien est refroidi pendant une heure dans un mélange de glace et de sel marin (— 20°) et l'absorption du gaz carbonique s'est faite pendant 10 heures.

Rendement en acide valérique 33%.

4e Expérience. — Il semble résulter de l'expérience 3 que la basse température favorise la formation de l'acide. Dans la 4e expérience le seul changement apporté, a été d'augmenter la vitesse de formation du composé $C^4H^9CO^2MgCl$, de façon à ce qu'il n'ait pas le temps de réagir sur l'excès

de magnésien, afin d'éviter l'accomplissement des réactions 2 et 3 (voir p. 25).

L'appareil de Grignard n'agitant pas assez, à cause de sa trop grande charge (mélange réfrigérant et ballon), j'ai fait l'agitation à la main. La fixation du gaz carbonique se fait très vite *et provoque un échauffement du mélange*. On continue l'agitation, jusqu'à ce que la vitesse d'absorption du gaz carbonique devienne très faible. Dix-huit litres sont fixés en 50 minutes.

Pour achever la réaction on continue à faire passer le gaz carbonique en agitant cette fois avec l'appareil de Grignard. Au bout de 4 heures le gaz carbonique ne se fixe plus.

Rendement en acide valérique 52%.

5e Expérience. — Dans cette expérience j'ai évité l'échauffement du magnésien lors de l'agitation à la main, en ne chassant que la moitié de l'azote contenu dans le ballon, avant de faire passer le gaz carbonique (ce qui diminue la vitesse d'absorption).

Rendement en acide valérique 80%.

6e Expérience. — Cette expérience et la suivante ont été faites en vue de la préparation de la valérone. Après avoir refroidi le magnésien dans le mélange glace et sel, j'ai fixé 12 litres de gaz carbonique (½ mol.) en 1 h. 20 minutes. L'agitation a duré 14 heures, toujours en refroidissant le ballon.

J'ai isolé 30 gr. d'acide valérique, 10 gr. de valérone et 16 gr. de tributylcarbinol (voir ci-dessous préparation et constantes), qui correspondent en pour cent du chlorure de butyle employé :

30% d'acide valérique, 14% de valérone et 24% de carbinol.

7e Expérience. — La préparation de la valérone a été faite à 36°. 12 litres de gaz carbonique sont fixés à température ordinaire en 2 heures. Puis le ballon est chauffé à douce température pendant 14 heures au moyen d'une lampe électrique. L'agitation est maintenue pendant tout ce temps.

J'ai isolé 8 gr. d'acide valérique (8%), 5 gr. de valérone (7%) et 30 gr. de carbinol (45%).

8e Expérience. — Le but de cette expérience est la préparation du tributylcarbinol. D'après l'équation (3) il faut un tiers de molécule de gaz carbonique pour la formation d'une molécule de carbinol.

8 litres de gaz carbonique ont été fixés à température ordinaire en une heure et demie et le ballon est chauffé comme plus haut pendant 14 heures.

J'ai isolé 9 gr. d'acide valérique (9%), 8 gr. de valérone (11%) et 34 gr. de tributylcarbinol (51%).

Tributylcarbinol

C'est un corps solide qui fond à + 20°. Il bout à 120° sous 10 m/m et vers 230°-235°, avec déshydratation partielle, à la pression ordinaire.

$n_D^{18} = 1{,}4448$ $\qquad$ $d_4^{18} = 0{,}844$

Réfraction spécifique (1) $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)$: trouvé 0,317. — calculé 0,315.

(1) M. Vavon (Thèse de doctorat, Paris 1913) a fait remarquer qu'il est préférable de calculer la réfraction spécifique au lieu de la réfraction moléculaire, étan

Analyse. — 0 gr. 2172 de substance ont donné 0 gr. 2774 d'eau et 0 gr. 6251 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{28}O$
H	14,29	14,09.
C	77,79	77,92.

Conclusions :

1) *Pour avoir des bons rendements en acide valérique, il faut opérer à basse température et aussi vite que possible,* (supériorité de l'expérience 5 sur l'expérience 3) ce qui conduit à modifier la technique ordinaire en la remplaçant par celle que j'ai indiquée.

2) La méthode des organomagnésiens ne paraît pas être satisfaisante pour la préparation de la valérone à partir du chlorure de butyle.

3) Le tributylcarbinol se fait avec de bons rendements en opérant à chaud.

Cétone. — Parmi les quelques méthodes qui existent pour la préparation des cétones à partir des acides, j'ai choisi celle de M. Senderens (1) qui consiste à faire passer les acides correspondants sur de la thorine ou de la zircone. Le catalyseur, thorine, préparé par calcination du nitrate, est étalé en couche mince dans un tube en verre d'Iéna qui est chauffé dans un four électrique vers 400°. L'acide arrive par un tube capillaire à l'une des extrémités du tube d'Iéna, tandis que l'autre extrémité est reliée à un récipient qui reçoit la cétone formée et qui communique avec un flacon laveur à eau, lequel permet de se rendre

donné que dans le premier cas on compare un nombre calculé à partir de données de l'expérience à un autre calculé d'après la formule, ce qui n'est pas le cas pour la seconde.

(1) Ann. de chimie, t 28, p. 257, (1913).

compte de la marche de la réaction, par le simple dégagement du gaz carbonique.

J'ai employé 15 gr. de thorine sur laquelle je faisais passer environ 5 gr. d'acide valérique par heure.

Avec l'acide valérique la transformation catalytique se fait d'après l'équation suivante :

$$2\ C^4H^9\text{-}CO^2H = C^4H^9\text{-}CO\text{-}C^4H^9 + CO^2 + H^2O.$$

L'opération terminée, la cétone qui forme la couche supérieure est décantée, lavée à la soude pour éliminer l'acide échappé à la réaction, séchée et distillée sous vide.

Le rendement est de 90%.

C'est un liquide qui possède une odeur agréable, et bout à 67° - 68° sous 10 m/m, et à 186°,5-187°,5 (corr) à la pression ordinaire.

$$n_D^{15} = 1,4210 \qquad d_4^{15} = 0,8180$$

Réfraction spécifique { trouvé 0,310 ; calculé 0,307

Analyse. — 0 gr. 2386 de substance ont donné 0 gr. 2723 d'eau et 0 gr. 6692 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{18}O$
H	12,77	12,76.
C	75,80	75,99

Semicarbazone.

On dissout dans 50 cmc d'eau, 11 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 9 gr. d'acétate de sodium. On ajoute 14 gr. de cétone, puis la quantité suffisante d'alcool pour rendre le mélange homogène. On abandonne pendant une nuit(1).

(1) Ber. t 27, p. 813 (1894)

Le mélange cristallise en gros prismes blancs qui après purification à l'alcool fondent à 89°-90°.

Dosage d'azote. — 0 gr. 1150 de substance ont donné 0 gr. 0265 d'azote, d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{21}O^2N^3$
N.....	23,03	22,94

Oxime.

On dissout 14 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 17 gr. d'acétate de sodium dans 100 cmc. d'eau. On ajoute 14 gr. de cétone et on chauffe au réfrigérant ascendant pendant 5 heures.

On chasse ensuite l'alcool et on étend d'eau ; l'oxime qui surnage est extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau pour enlever l'hydroxylamine dissoute et on distille sous vide.

C'est un liquide qui bout à 123° sous 15 m/m.

$n_D^{18} = 1,4525$ $\qquad$ $d_4^{18} = 0,8827$

Dosage d'azote. — 0 gr. 2210 de substance ont donné 0 gr. 0196 d'azote, d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{19}ON$
N.....	8,91	8,86

PRÉPARATION DE LA MÉTHYLE - 3 - OCTANONE - 4

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}CH^2\text{--}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

La méthode qui m'a paru *a priori* la plus commode pour la préparation de ce corps, et que j'ai appliquée, est la suivante : on part du malonate diméthylique qui par condensations ultérieures est transformé en acide méthyléthylacétique, dont le chlorure d'acide combiné à l'orga-

nozincique de l'iodure de butyle donne la cétone.

Voici le schéma de ces réactions :

$$CO^2CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3 \longrightarrow CO^2\,CH^3\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2CH^3$$

$$CO^2CH^3\text{-}C(CH^3)(C^2H^5)\text{-}CO^2CH^3 \longrightarrow CO^2H\text{-}C(CH^3)(C^2H^5)\text{-}CO^2H \longrightarrow$$

$$C^2H^5\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H \longrightarrow C^2H^5\text{-}CH(CH^3)\text{-}COCl \longrightarrow$$

$$CH^5\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}C^4H^9.$$

Malonate diméthylique. $CH^3.CO^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2.CH^3$. — J'ai pensé à employer pour la préparation de l'acide méthyléthylacétique, le malonate diméthylique au lieu du malonate diéthylique, produit industriel, parce que lors de l'introduction d'un radical méthyl dans le groupement méthylénique je craignais un échange partiel des radicaux éthyl et méthyl dans la fonction éther-sel, ce qui eût rendu difficile la purification du produit obtenu. Or, l'expérience a montré qu'une telle substitution ne se fait pas, du moins, d'une manière appréciable.

J'ai d'abord essayé la méthode de Conrad(1) qui consiste à faire l'éthérification de l'acide malonique en partant de son sel de calcium, de l'alcool et du gaz chlorhydrique. Les résultats n'étant pas bons, je l'ai abandonnée.

J'ai alors essayé l'éthérification directe de l'acide malonique et de l'alcool méthylique.

J'ai préparé l'acide malonique par la méthode de Bourgoin(2) : à une solution aqueuse de l'acide

(1) Lieb. Ann. t 204, p. 126 (1880)
(2) Bull. soc. chim (2) t 33, p. 574 (1880)

monochloracétique, neutralisée par du carbonate de potassium, on ajoute un peu plus d'une molécule de cyanure de potassium pulvérisé. Après dissolution du cyanure, la solution est chauffée doucement au bain-marie. La réaction se produit avec dégagement de chaleur. Après refroidissement, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré qui précipite une partie du chlorure de potassium, qu'on filtre. La solution est sursaturée par un courant de gaz chlorhydrique et il se fait un dépôt de chlorures de potassium et d'ammonium, provenant de la saponification de l'acide cyanacétique. On évapore la solution d'abord à l'ébullition, puis au bain-marie.

Les réactions se font d'après les équations suivantes :

$$CNK + ClCH^2\text{-}CO^2H = CN\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + KCl.$$

$$CN\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + 2\ H^2O + HCl = CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CO^2H^2 + NH^4Cl.$$

J'ai observé que pendant l'évaporation de la solution à pression ordinaire au bain-marie, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide acétique, provenant de la décomposition de l'acide malonique :

$$CO^2H\text{-}CH^2CO^2H = CH^3\text{-}CO^2H + CO^2.$$

Mais en faisant l'évaporation sous vide à 25°, cette décomposition ne se fait plus et le rendement en acide malonique est de ce fait notablement amélioré: de 45 °/₀ à 80 °/₀.

L'acide malonique étant peu soluble dans l'éther, on traite la masse des chlorures avec de l'alcool méthylique absolu.

L'acide est ensuite éthérifié, avec trois fois son poids d'alcool méthylique et 5% d'acide sulfurique, en chauffant au bain-marie pendant 5 heures à 60°

Le rendement en éther-sel est 48% par rapport à l'acide malonique.

Acide méthyléthylacétique.— Les deux atomes d'hydrogène du groupe méthylénique de l'éther diméthylique se trouvent entre deux groupes carbonyles, par conséquent ils sont capables d'être remplacés par des métaux alcalins.

J'ai d'abord préparé le méthylmalonate diméthylique par la méthode décrite par Nef(1) c'est-à-dire en faisant réagir sur une molécule d'éther malonique une solution alcoolique à 10% d'une molécule d'éthylate de sodium, et une molécule de sulfate diméthylique.

La réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$CO^2.CH^3\text{-}CH.Na\text{-}CO^2\text{-}CH^3 + SO^4(CH^3)^2 =$$
$$= CO^2.CH^3\text{-}CH.CH^3\text{-}CO^2CH^3 + SO^4.CH^3.Na$$

La réaction une fois terminée, le mélange est additionné d'eau ; on extrait à l'éther et distille sous vide. Je n'ai pas cherché à purifier ce corps étant donné les points d'ébullition très proches de l'éther malonique (181°) et de son dérivé méthylé (179°).

La deuxième substitution du radical éthyl dans la molécule d'éther méthylmalonique est faite dans les mêmes conditions que la première avec du bromure d'éthyle(1).

$$CO^2.CH^3\text{-}C.CH^3.Na\text{-}CO^2.CH^3 + C^2H^5Br =$$
$$= CO^2.CH^3\text{-}C.CH^3\text{-}CO^2.CH^3 + NaBr.$$
$$\quad\quad\quad

bain-marie pendant 3 heures. On chasse l'alcool, extrait les impuretés à l'éther et on décompose le sel de potassium avec de l'acide chlorhydrique concentré. On évapore l'eau sous vide, extrait à l'éther l'acide méthyléthylmalonique et on le décompose en chauffant sous vide à 180°, température à laquelle il perd du gaz carbonique et donne l'acide méthyléthylacétique d'après l'équation suivante :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} > C\text{-}(CO^2H)^2 = \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} > CH\ CO^2H + CO^2$$

L'acide méthyléthylacétique impur distillé à pression ordinaire avec une colonne Vigreux m'a donné les trois acides prévus : acide isobutyrique, méthyléthylacétique et diéthylacétique, qui peuvent se former dans les condensations ci-dessus.

Le rendement en acide méthyléthylacétique est 50%.

Cholorure de l'ac. méthyléthylacétique. — Parmi les divers agents de chloruration employés : PCl^5, $POCl^3$, PCl^3, $SOCl^2$, ce dernier, le chlorure de thionyle, me paraît être idéal parce que les produits de la réaction étant gazeux, il ne reste dans le ballon que le chlorure d'acide. Le chlorure de thionyle réagit d'après l'équation :

$$R\text{-}CO\text{-}OH + SOCl^2 = R\text{-}CO\text{-}Cl + SO^2 + HCl.$$

H. Meyer(1) a fait une étude sur la chloruration des acides. Cet auteur emploie pour une molécule d'acide, 5 à 10 molécules de chlorure de thionyle ; il effectue la chloruration dans un appareil spécial, à cause de propriétés corrosives

(1) Mon. Heft. t 22., p. 415 (1901)

du chlorure de thionyle, qui d'ailleurs est difficile à préparer.

J'ai opéré de la façon suivante : dans un ballon à fond rond, muni d'un bouchon à deux trous, on met une molécule d'acide ; l'un des trous porte un entonnoir à robinet qui contient le chlorure de thionyle (1½ mol.) et l'autre un réfrigérant ascendant. Le chlorure est ajouté peu à peu dans le ballon qui est chauffé au bain-marie pendant 3 - 4 heures. L'opération terminée (c'est-à-dire lorsque le dégagement gazeux a cessé) on met une colonne sur le ballon et le produit est rectifié. D'abord passe le chlorure de thionyle qui n'a pas réagi (78°), puis le chlorure d'acide (115°-116°).

Après trois rectifications j'ai obtenu le chlorure d'acide avec un rendement de 95% à partir de l'acide.

Iodure de butyle. — J'ai appliqué la méthode donnée par H. Finkelstein(1), qui consiste à faire réagir de l'iodure de sodium en solution acétonique à 15% sur le bromure ou chlorure d'alcoyle.

J'ai utilisé le chlorure de butyle qui me servait pour la préparation de l'acide valérique.

Mode opératoire. — A 750 cmc. de la solution acétonique de l'iodure (½ mol.), on ajoute 46 gr. (½ mol.) de chlorure de butyle et on chauffe au bain-marie pendant 5 heures. La réaction terminée, on distille le plus grande partie de l'acétone, et on verse le reste dans de l'eau. L'iodure de butyle (d = 1,6) tombe au fond. On décante et distille.

Rendement 40%.

(1) Ber. t 43 II, p. 1528 (1910)

Cétone. — Pour préparer cette cétone la méthode de Blaise(1) est tout indiquée.

Mode opératoire. — On dissout dans un ballon 75 gr. d'iodure de butyle dans 15 gr. d'acétate d'éthyle et 30 gr. de toluène et on ajoute 45 gr. de couple zinc-cuivre, puis on chauffe au réfrigérant ascendant. La réaction est amorcée avec un peu d'iode. L'opération terminée, on décante la solution toluénique de l'organozincique de l'iodure de butyle dans un ballon qu'on place dans de la glace. On fait tomber dans le ballon goutte à goutte 40 gr. de chlorure de l'acide méthyléthylacétique. La réaction terminée, on additionne d'eau, et la solution toluénique de la cétone surnage.

La cétone se forme d'après la réaction suivante :

$$C^4H^9ZnI + Cl\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^3 =$$

$$= C^4H^9\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^3 + ZnICl.$$

Après décantation, séchage, distillation sous vide et rectification à pression ordinaire, j'ai obtenu 28 gr. de produit avec un rendement de 53% par rapport au chlorure d'acide.

La cétone bout à 59°-60° sous 9 m/m, et à 174° (corr) à pression ordinaire.

$$d_4^{14} = 0{,}829 \qquad n_D^{14} = 1{,}4200$$

Réfraction spécifique { trouvé 0,305 ; calculé 0,307

Analyse.— 0 gr. 2429 de substance ont donné

(1) Bull. Soc. Chim. (4) t. 9, p. VII (1911).

0 gr. 2809 d'eau et 0 gr. 6794 de gaz carbonique d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{18}O$
H	12,94	12,76
C	75,60	75,99

Semicarbazone.

Elle a été préparé dans les mêmes conditions que celle de la valérone (voir p. 19).

Elle fond à 88°-89°.

Comme la semicarbazone de la valérone fond à peu près à la même température (89°-90°), pour m'assurer que c'est bien un autre corps, j'ai pris le point de fusion d'un mélange de 5 parties de semicarbazone de la valérone et une partie de celle-ci. Ce mélange fondait à 78°-86°. On peut en déduire que les deux corps sont différents.

Dosage d'azote. — 0 gr. 1122 de substance ont donné 0 gr. 0255 d'azote d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2N^3$
N	22,70	22,94

PRÉPARATION DE LA 3-5 DIMÉTHYLHÉPTANONE-4

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Préparée par la méthode catalytique de Senderens (voir p. 18) en faisant passer de l'acide méthyléthylacétique, $C^2H^5\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2H$ sur de la thorine chauffée à 420°.

Rendement 50%.

Ce corps bout à 46° sous 8 m/m et à 162°-163° (corr) à pression ordinaire.

$d_4^{14} = 0{,}826$ $n_D^{14} = 1{,}4193.$

Réfraction spécifique { trouvé 0,306 ; calculé 0,307

Analyse – 0 gr. 2266 de substance ont donné 0 gr. 2602 d'eau et 0 gr. 6363 de gaz carbonique d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé $C^9H^{18}O$
H	12,85	12,76
C	75,89	75,99

Semicarbazone.

Préparée dans les mêmes conditions que celle de la valérone (voir p. 19).

Elle fond à 83°,5-84°,5.

Dosage d'azote. — 0 gr. 1098 de substance ont donné 0 gr. 0254 d'azote d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2N^3$
N	23,11	22,94

PRÉPARATION DE HÉXAMÉTHYLACÉTONE (PIVALONE),

$(CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}C\text{-}(CH^3)^3$.

Cette cétone a été préparée à partir de l'acétone successivement transformée en pinacone, pinacoline et finalement en pivalone.

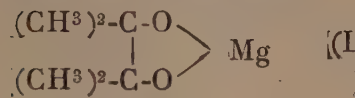
$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 \longrightarrow (CH^3)^2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}(CH^3)^2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH^3)^3\text{-}CO\text{-}CH^3 \longrightarrow (CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}C\text{-}(CH^3)^3.$$

Pinacone. — On a donné un grand nombre de procédés pour préparer ce corps. J'ai appliqué la méthode de Couturier, modifiée par Hollemann (1).

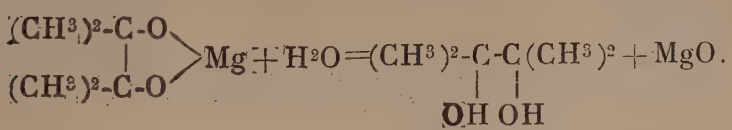
On dissout 20 grammes de sublimé dans 200 grammes d'acétone. On verse la solution par petites portions au moyen d'un entonnoir à robinet sur 20 grammes de magnésium mis dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Une vive réaction se manifeste de suite et le magnésium métallique se transforme au fur et à mesure que la réaction se fait en une masse volumineuse grisâtre. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'acétone ne reflue plus.

Il se fait la combinaison suivante entre l'acétone et le magnésium :



(Le sublimé ne joue qu'un rôle de catalyseur)

La réaction terminée, cette combinaison est décomposée avec 200 grammes d'eau, et la pinacone prend naissance d'après l'équation suivante :



On munit alors le ballon d'un réfrigérant descendant et on procède à une distillation fractionnée.

A partir de 95° les vapeurs d'eau commencent à entraîner de l'hydrate de pinacone et les produits secondaires de la réaction : l'oxyde de mésityle et la phorone.

(1) Tr. chim. des Pays-Bas, t 25, p. 206 (1906).

Quand la température atteint 95°, on distille sous vide en refroidissant bien le ballon récepteur. Les parois de ce ballon se tapissent de beaux cristaux de l'hydrate de pinacone —

$$(CH^3)^2\text{-}C(OH)\text{-}C(OH)\text{-}(CH^3)^2,\ 6\ H^2O.$$

Après deux cristallisations, je l'ai obtenu tout à fait pur.

Pinacoline. — En chauffant la pinacone en présence des acides elle subit une transformation appelée «pinacolique» et donne de la pinacoline :

$$(CH^3)^2\text{-}C(OH)\text{-}C(OH)\text{-}(CH^3)^2 = (CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2O$$

On chauffe un mélange intime de 200 gr. d'hydrate de pinacone et 200 gr. d'acide oxalique. Le mélange fond et il distille une huile et un peu d'eau. On extrait à l'éther et rectifie. (Richard et P. Langlois)(1)

Cétone. — L'héxaméthylcétone ou la pivalone a été préparée pour la première fois par M. Haller(2).

On traite une molécule de pinacoline successivement avec une molécule d'amidure de sodium et une molécule d'iodure de méthyle : Les réactions qui se passent entre ces corps s'expriment par les équations suivantes :

$$(CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^3 + NH^2Na =$$
$$= (CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^2Na + NH^3.$$
$$(CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}Na + I\text{-}CH^3 =$$
$$= (CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3 + NaI.$$

(1) Bull. soc. chim (4), t 117, p. 4590. ( )
(2) C. r. t 150, p. 582. (1910) ; Ann. de chimie, t 29, p. 514. (1913)

On répète ces opérations trois fois et on a finalement la pivalone.

Cette cétone passe à 150°-151°.

$d_4^{18} = 0,8245$ $\qquad$ $n_D^{18} = 1,4195.$

Réfraction spécifique { trouvé 0,307 ; calculé 0,307.

CHAPITRE II.

Étude de la fonction cétone.

Pour étudier la fonction cétone au point de vue de l'empêchement stérique, on peut employer ces divers réactifs : bisulfite de sodium, semi-carbazide, hydroxylamine, hydrazine, phénylhydrazine, acide cyanhydrique, hydrogène, etc. Il s'agit pourtant de choisir parmi eux ceux qui permettent, par un dosage approprié, de suivre l'allure de la réaction. Or il n'existe pas dans tous les cas des méthodes de dosage convenables.

Mes essais ont porté sur l'hydroxylamine, la plénylhydrazine et l'hydrogène.

ACTION DE L'HYPROXYLAMINE.

L'hydroxylamine réagit sur les cétones et donne des oximes d'après l'équation :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C = O + NH^2\text{-}OH = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C = N\text{-}OH + H^2O.$$

D'après les lois de l'empêchement stérique, examinées dans l'introduction, tirées d'une part des travaux de P. Ptrenko-Kritschenko et de ses élèves et d'autre part de ceux de A. W. Stewart, la vitesse de réaction de l'hydroxylamine devait être différente pour les divers homologues et isomères d'une série donnée de cétones. De même les

cétones cycliques devaient réagir plus vite que les cétones acycliques correspondantes.

Ces auteurs ont comparé entre elles des cétones homologues et non des cétones isomères.

Il est plus intéressant d'étudier la vitesse de réaction de l'hydroxylamine sur une série de cétones isomères, c'est-à-dire de corps dont le poids moléculaire est le même, dont les propriétés physiques : viscosité, solubilité, densité, etc. sont proches ; il ne reste donc qu'une seule différence entre eux à savoir : la configuration moléculaire. Les effets des facteurs étrangers à l'empêchement stérique qui s'ajoutent à celui-ci et peuvent le masquer se trouvent ainsi éliminés.

J'ai étudié les quatre cétones décrites dans le chapitre précédent :

1) nonanone-5 (valérone).

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

2) La méthyl-3 octanone-4.

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

3) La diméthyl-3-5 heptanone-4.

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

4 Et la tétraméthyl 2-2^1—4-4^1 pentanone-3 (pivalone).

$$(CH^3)^3\text{-}C\text{—}CO\text{-}C\text{—}(CH^3)^3$$

P. Petrenko-Kritschenko et ses collaborateurs opèrent à 18° et ne font qu'un seul dosage après une heure, tandis que Stewart opère à 0° et suit

la réaction toutes les dix minutes, sans pourtant atteindre la limite de la réaction.

Mes essais se rapprochent de ceux de Stewart, avec cette différence que, comme je voulais atteindre la limite de réaction, les prélèvements vers la fin de la réaction, étaient faits au bout d'un temps plus long.

J'ai employé l'hydroxylamine sous forme de chlorhydrate, et un seul essai a été fait avec la base libre, afin de comparer la vitesse et la limite dans les deux cas.

Principe de la méthode. — Chaque molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine réagissante, met en liberté une molécule d'acide chlorhydrique. En présence d'héliantine cet acide peut être titré avec un alcali, puisque le chlorhydrate d'hydroxylamine est neutre vis à vis de cet indicateur.

De plus comme l'hydroxylamine libre n'a pas d'action sur la phénolphtaléine, son chlorhydrate est acide vis à vis du même indicateur, ce qui permet de doser l'hydroxylamine dans son chlorhydrate.

Cette méthode a été appliquée par Cambier et Brochet(1) pour le dosage de l'aldéhyde formique.

J'ai vérifié la pureté du chlorhydrate d'hydroxylamine que j'ai employé, en titrant d'une part la base à l'iode(2), d'autre part l'acide chlorhydrique par la soude en présence de phénolphtaléine.

Quantité pesée : 0 gr. 276
trouvé par l'alcali : 0 gr. 277
trouvé par l'iode : 0 gr. 276

Ce qui présente une différence de moins de 0,5%.

(1) Bll. soc. chim. (3), p. 401 (1895).
(2) Megeriagh Lieb Ann. t 241, p. 190 (1887)

Mode opératoire. — Tous les essais qui suivent sont faits à 0°.

On dissout un centième de molécule de cétone dans une solution hydroalcoolique à 75% d'alcool. D'autre part on dissout une quantité équimoléculaire de chlorhydrate d'hydroxylamine dans le même solvant. Les deux solutions sont refroidies préalablement pendant une demi-heure dans de la glace, puis versés dans un flacon bouché à l'émeri, qui est agité rapidement et mis dans le mélange de glace et d'eau. (Le volume total du mélange étant de 150 cmc dans chaque expérience). La pureté de l'alcool qui sert de solvant dans ces essais a une grande influence sur l'exactitude de la méthode, comme l'a fait observer P. Petrenko-Kritschenko (1). J'employai de l'alcool ordinaire soigneusement rectifié.

J'ai fait des prélèvements, au bout d'un même temps, pour toutes les cétones, avec une pipette de 20 cmc, en versant les portions prélevées dans une fiole conique, contenant de la glace pilée, puis j'ai titré à la soude (en employant de la soude environ N/20 (2 gr. 06 par litre). La quantité théorique de soude pour 20 cmc., la réaction supposée totale, étant de 25,9 cmc.

A part les quatre cétones précitées, j'ai aussi étudié, dans ce chapitre, la dipropylcétone (butyrone, homologue inférieure de mes cétones, et la cyclohexanone type de corps cyclique, pour rapprocher mes résultats à des résultats déjà connus sur d'autres cétones.

Voici les résultats obtenus pour chaque cétone :

(1) Lieb. Ann. t 341. p. 151 (1905)

1. *Nonanone-5 (valérone)*

Prélèvements. Nos	Temps. heur.	min.	Volume de soude. cmc	Oxime formée o/o
1		10	4.8	18.5
2	1	40	11.5	43.4
3	5	10	15.5	59.8
4	24		18.3	70.6
5	27	40	18.3	70.6
6	48		18.6	71.8
7	72		18.6	71.8
8	96		18.6	71.8

2. *Méthyl-3 octanone-4.*

Prélèvements. Nos	Temps. heur.	min.	Volumé de soude. cmc	Oxime formée o/o
1		10	1.3	5.0
2	1	40	4.2	16.2
3	5	10	7.3	28.2
4	24		12.1	46.7
5	27	40	12.8	49.4
6	48		14.	54.0
7	72		14.6	56.4
8	96		14.6	56.4

3. *Diméthyl-3-5 hèptanone-4.*

Prélèvements. Nos	Temps. heur.	min.	Volume de soude. cmc	Oxime formée o/o
1		10	0.8	3.0
2	1	40	2.8	10.8
3	5	10	4.3	16.6
4	24		7.1	27.4
5	27	40	7.6	29.3
6	48		8.	30.9
7	72		8.2	31.7
8	96		8.2	31.7

4. *Tétraméthyl 2-2¹ — 4-4¹ pentanone-3 (pivalone)*

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume de soude. cmc	Oxime formée o/o
1		10	0	0
2	1	40	0	0
3	5	10	0	0
4	24		0	0
5	27	40	0	0
6	48		0	0
7	72		0	0
8	96		0	0

5. *Héptanone-4 (butyrone)*

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume de soude. cmc	Oxime formée o/o
1		10	6.1	23.6
2	1	40	12.	46.3
3	5	10	15.6	60.2
4	24		18.3	70.6
5	27	40	18.3	70.6
6	48		18.6	71.8
7	72		18.6	71.8
8	96		18.6	71.8

6. *Cyclohexanone.*

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume de soude. cmc	Oxime formée o/o
1		10	21.3	82.2
2	1	40	23.4	90.3
3	5	10	23.4	90.3
4	24		23.4	90.3
5	27	40	23.4	90.3
6	48		23.4	90.3
7	72		23.4	90.3
8	96		23.4	90.3

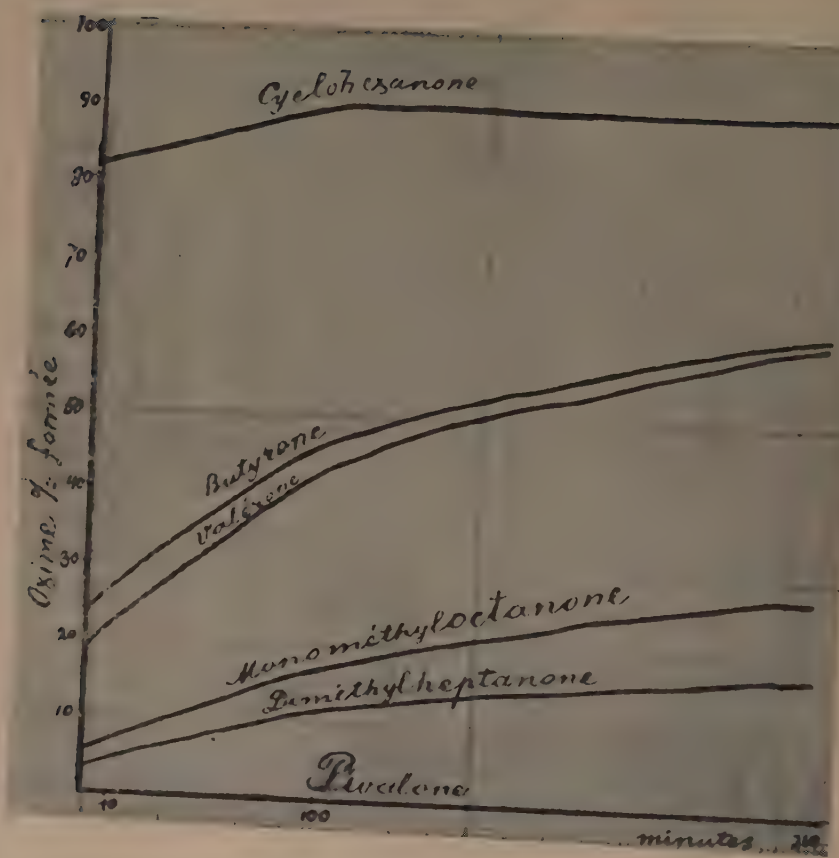

Oxime % formée
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Cyclohexanone
Butyrone
Valérone
Monomethyloctanone
Dimethylheptanone
Pivalone
10
100
minutes

Tableau récapitulatif.

Temps.		Cyclohexanone.	Butyrone.	Valérone.	Méthyl-3 octanone 4.	Diméthyl 3-5 héptanone-4	Pivalone.
heur.	min.	OXIME o/o					
	10	82.2	23.6	18.5	5.0	3.1	0
1	40	90.3	46.3	43.4	16.2	10.8	0
5	10	90.3	60.2	59.8	28.3	16.6	0
24		90.3	70.6	71.8	46.7	27.4	0
27	40	90.3	70.6	71.8	49.4	29.3	0
48		90.3	71.8	71.8	54.0	30.8	0
72		90.3	71.8	71.8	56.4	31.6	0
97		90.3	71.8	71.8	56.4	31.6	0

Ces résultats exprimés graphiquement donnent les courbes ci-dessous :

Les résultats ci-dessus permettent de classer les quatre cétones isomères dans l'ordre régressif de vitesse de réaction qui est le suivant :

1) Nonanone-5 (valérone).
2) Méthyl-3 octanone-4.
3) Diméthyl-3-5-heptanone-4.
4) Tetraméthyl-2-2¹—4-4¹-pentanone-3 (pivalone

Plus le nombre des radicaux reliés aux carbones voisins de la fonction cétone augmente, plus la facilité de réaction diminue. Pour la dernière, la pivalone, l'empêchement est complet.

Il est à remarquer que la cyclohexanone présente une vitesse de réaction beaucoup plus grande que toutes les autres cétones étudiées. La butyrone à radicaux plus petits que la valérone, donne une vitesse plus grande. Tout ceci est conforme aux lois de l'empêchement stérique.

Etude de l'équilibre.

Les essais précédents ont démontré que la réaction :

butyrone + chlorhydr. d'hydroxam. $\rightleftharpoons$
28,2% 28,2%
$\rightleftharpoons$ butyrone-oxime + ac. chlorhydr. + eau
71,8% 71,8%

est une réaction limitée.

J'ai vérifié l'existence de cette limite par voie inverse : en partant d'un centième de molécule d'oxime de butyrone et d'un centième de molécule d'acide chlorhydrique, mis dans les mêmes conditions d'expériences que les précédentes.

Voici les résultats obtenus :

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume de soude cmc.	Oxime décomposée o/o
1		10	23.9	7.8
2	1	40	23.5	9.3
3	5	10	22.5	15 2
4	24		19.4	24.7
5	48		19.2	29
6	96		19.2	29

que l'on peut résumer dans l'équation suivante :

butyrone-oxime + acide chlorhydr. + eau $\rightleftharpoons$
71% 29%

$\rightleftharpoons$ butyrone + chlorhyd. d'hydroxam.
71% 29%

sensiblement identique à celle que j'ai trouvé auparavant.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation d'oxime, j'ai fait un essai (toujours dans les mêmes conditions d'expériences) avec deux centièmes de molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine au lieu d'un centième. Les résultats sont indiqués ci-dessous :

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume de soude. cmc.	Oxime formée o/o
1		10	7	27.0
2	1	40	14.2	54.8
3	5	10	19.5	75.3
4	24		21.4	82.1
5	48		21.4	82.6

Par conséquent la limite est passée de 71,8% à 82,6% d'oxime formée. Cette expérience a été faite également en sens inverse et a donné la même limite.

J'ai ensuite fait un essai avec l'hydroxylamine sous forme de base libre, afin de déterminer l'influence de l'acide chlorhydrique. L'hydroxylamine qui n'a pas réagi est titrée par l'acide chlorhydrique en présence d'héliantine.

La quantité théorique d'acide chlorhydrique pour 20 cmc. prélevés, la réaction supposée nulle, est de 15,7 cmc (2 gr. 06 par litre).

A droite du tableau est indiqué le pourcentage d'oxime formée à partir d'un centième de mol. de butyrone et d'un centième de mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Voici les résultats obtenus :

Prélèvements. N°s	Temps heur.	min.	Vol. d'ac. chordyd cmc	Ox. formée o/o	Ox. formée o/o
1		10	14.6	6.8	23.6
2	1	40	13.9	11.3	46.3
3	5	10	12 6	25.3	60.2
4	24		7.4	53.3	70.6
5	27	40	4.5	71.3	70 6
6	48		3.2	79.6	71.8
7	72		3 2	79.6	71.8

En comparant ces deux tableaux, on voit que dans le premier cas la vitesse de réaction jusqu'à 24 heures est plus faible que dans le second, mais qu'ensuite elle la dépasse pour arriver à une limite plus grande.

CHAPITRE III.

Action de la Phénylhydrazine.

Le second réactif qui m'a servi pour étudier les cétones est la phénylhydrazine. Elle réagit sur les cétones et donne des phénylhydrazones d'après l'équation :

$$R\text{-}CO\text{-}R' + C^6H^5NH\text{-}NH^2 = \begin{matrix} = R \\ R' \end{matrix} \Big\rangle C = N\text{-}NH\text{-}C^6H^5 + H^2O.$$

J'ai employé pour mes essais le chlorhydrate de phénylhydrazine qui, comme le chlorhydrate d'hydroxylamine, réagit de façon réversible avec les cétones.

Principe de la méthode. La phénylhydrazine qui n'a pas réagi est dosée à l'iode selon la méthode de E. Meyer(1). Ce dosage repose sur le fait que la phénylhydrazine ou son chlorhydrate en solution très diluée sont facilement oxydés par un excès d'iode, tandis que la phénylhydrazone n'agit pas sur ce réactif. Cette réaction s'exprime par l'équation :

$$C^6H^5\text{-}NH\text{-}NH^2 + 4\ I = C^6H^5I + N^2 + 3\ HI.$$

Afin de voir si le chlorhydrate de phénylhydrazine ne subissait pas de décomposition dans les conditions de mes expériences, j'ai fait un essai à

(1) J. f. pr. Ch. (2) t 36, p. 115 (1887)

blanc sur le chlorhydrate seul, sans mettre de cétone. Au bout d'un temps assez long, même à 0°, on a une décomposition sensible.

Néanmoins si ces essais au chlorhydrate de phénylhydrazine ne sont pas aussi précis que ceux donnés par le chlorhydrate d'hydroxylamine, ils permettent cependant de tirer des conclusions au point de vue du classement des cétones.

Mode opératoire. On dissout un centième de molécule de cétone dans une solution hydroalcoolique à 75% d'alcool ; d'autre part on dissout une quantité équimoléculaire de chlorhydrate de phénylhydrazine dans le même solvant. Les deux solutions sont maintenues préalablement pendant une demi-heure dans la glace pour les essais à 0° ou dans de l'eau à 40° pour ceux effectués à cette température, puis elles sont mélangées dans un flacon. Le flacon est bouché, agité rapidement et placé soit dans la glace, soit dans le thermostat à 40° ; le volume total du mélange étant de 150 cmc dans chaque expérience.

L'alcool employé comme solvant a été rectifié comme dans le cas des oximes.

On prélève au bout d'un même temps, et pour toutes les cétones, un volume de 20 cmc. en versant les portions prélevées dans une fiole conique contenant la solution d'iode, additionnée de 100 cmc. d'eau. Après une courte agitation, l'excès d'iode, est titré à l'hyposulfite.

J'ai de même effectué ici des essais avec les deux cétones étudiées dans le chapitre précédent : la butyrone et la cyclohexanone.

Essais à O°.

Solutions employées : iode (25 gr. 56 par litre) ; hyposulfite (28 gr. 44 par litre).

Volumes employés par essai : 20 cmc. de mélange cétone-chlorhydrate de phénylhydrazine et 20 cmc. d'iode.

Pour l'excès d'iode, à supposer que la phénylhydrazine ne réagisse pas avec la cétone ; il faut 11,2 cmc. d'hyposulfite.

Un cmc. employé en plus de 11,2 cmc. d'hyposulfite correspond à 3,81 % de phénylhydrazone formée.

1. Essais à blanc.

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume d'hyposulfite. cmc
1		10	11.2
2	1	40	11.2
3	5	10	11.3
4	24		12.3
5	48		13.5

2. Tétraméthylpentanone (pivalone).

Prélèvements. N°s	Temps. heur	min.	Volume d'hyposulfite. cmc	Phénylhydra. formée o/o
1		10	11.2	0.0
2	1	40	11.2	0.0
3	5	10	11.3	0.0
4	24		12.3	0.0
5	48		13.5	0 0

3. Diméthylheptanone.

Prélèvements. N°s	Temps. heur	min.	Volume d'hyposulfite. cmc	Phénylhydra. formée o/o
1		10	11.2	0.0
2	1	40	11.2	0.0
3	5	10	11.7	1 9
4	24		13.5	4.6
5	48		15.1	6.1

4. *Méthyloctanone.*

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume d'hyposulfite. cmc	Phénylhydra. formée o/o
1		10	11.2	0.0
2	1	40	11.5	1.1
3	5	10	11.8	2.3
4	24		13.9	5.9
5	48		15.6	8.0

5. *Nonanone-5 (valérone).*

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume d'hyposulfite. cmc	Phénylhydra. formée o/o
1		10	11.4	0.8
2	1	40	12	3
3	5	10	12.8	6.1
4	24		16.8	17.1
5	48		18.2	17.9

6 *Heptanone-4 (butyrone).*

Prélèvements. N°s	Temps. hsur.	min.	Volume d'hyposulfite. cmc	Phénylhydra. formée o/o
1		10	11.5	1.1
2	1	40	12.8	6.1
3	5	10	14.8	13.7
4	24		17	17.9
5	48		18.3	18.3

7. *Cyclohexanone.*

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume d'hyposulfite. cmc	Phénylhydra. formée om.
1		10	14.7	13.3
2	1	40	17.8	25.1
3	5	10	19.5	31.5
4	24		20.7	31.9
5	48		21.9	32

Temps.		Cyclohexanone.	Butyrone.	Valérone.	Méthyl-3 octanone 4.	Diméthyl 3-5 heptanone-4	Pivalone.
heur.	min.	PHÉNYLHYDRAZONE FORMEE o/o					
	10	13.3	1.1	0.8	0.0	0.0	0.0
1	40	25.1	6.1	3—	1.1	0.0	0.0
5	10	31.5	13.7	6.1	2.3	1.9	0.0
24		31.9	17.9	17.1	5.9	4.6	0.0
48		32.	18.3	17.9	8.0	6.1	0 0

Quoique les essais au chlorhydrate de phénylhydrazine ne se fassent pas avec la même précision que ceux effectués en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine, à cause de la décomposition de la phénylhydrazine, on peut cependant en tirer des conclusions.

Le classement des cétones reste le même et par ordre décroissant de vitesse de réaction, se trouve être le suivant :

1. — Cyclohexanone.
2. — Heptanone-4.
3. — Nonanone-5.
4. — Méthyl-3-octanone-4.
5. — Diméthyl-3-5-heptanone-4.
6. — Tétraméthyl-2-2^1—4-4^1-pentanone-3.

Les deux autres cétones : la butyrone et la cyclohexanone se classent comme dans le chapitre précédent.

Quant aux quatre cétones isomères on peut les considérer comme dérivant de l'acétone en substituant à ses atomes d'hydrogène des radicaux

aliphatiques. On voit que la vitesse de réaction va en diminuant de la nonanone-5 qui est une acétone disubstituée, à la méthyl-3-octanone-4 qui est une acétone trisubstituée, à la diméthyl-3-5-heptanone-4 qui est une acétone tétrasubstituée. Pour la tétraméthyl-2-2¹-4-4¹-pentanone-3 qui est une acétone hexasubstituée, l'empêchement est complet.

Donc plus grand est le nombre de radicaux reliés aux carbones voisins de la fonction cétone, moins grande est la vitesse de réaction. Tout ceci est conforme aux lois de l'empêchement stérique.

REMARQUE. — J'ai fait également avec la butyrone un essai à 0° avec l'acétate de phénylhydrazine, dont les résultats sont indiqués ci-dessous. A droite du tableau je donne le pourcentage de phénylhydrazone formée entre la butyrone et le chlorhydrate de phénylhydrazine dans les mêmes conditions.

Prélèvements. N°s	Temps. heur.	min.	Volume d'hyposulfite. cmc	Phénylhydra. formée o/o	
1		10	17.5	23.9	1.1
2	1	40	20.3	34.6	6.1
3	5	10	21 4	38.8	13.7
4	24		21.5	39	17.9

En comparant ces deux tableaux on voit que la vitesse de réaction avec l'acétate de phénylhydrazine est plus grandu qu'avec le chlorhydrate.

Enfin j'ai fait un dernier essai toujours dans les mêmes conditions avec la phénylhydrazine sous forme de base libre. (Le chlorhydrate est neutralisé avec de la soude en présence de phénolphtaléine).

Les résultats obtenus sont exprimés dans le tableau suivant :

Prélèvements. N°	Temps. heur.	mia.	Volume d'hyposulfite cmc	Phénylhydra. formée o/o
1		10	11.9	2.7
2	1	40	12.1	3.4
3	5	10	12 8	6.1
4	24		11.5	8.4

Ici encore comme avec l'hydroxylamine libre la vitesse de réaction est plus lente qu'avec le chlorhydrate.

CHAPITRE IV

Vitesse d'hydrogénation des cétones.

Les cétones s'hydrogènent en présence de noir de platine en donnant des alcools, comme l'a montré M. Vavon(1), qui a ainsi institué une nouvelle méthode de préparation des alcools.

M. Faillebin(2) a prouvé que le platine pur est un mauvais catalyseur pour l'hydrogénation des cétones et des aldéhydes, et, qu'à côté des alcools, il se forme les carbures correspondants ; au contraire le platine qui contient des traces d'impuretés, en particulier des sels de fer, est un bon catalyseur.

Dans toutes les expériences qui suivent j'ai employé un platine commercial, non purifié spécialement, il contenait des traces de fer et permettait facilement l'hydrogénation des cétones en alcools.

La première idée qui vient à l'esprit, lorsque l'on veut comparer entre elles les vitesses d'hydrogénation d'un ensemble de corps, est de les hydrogéner séparément dans les mêmes conditions, en mesurant leurs vitesses globales. Ce procédé présente des inconvénients : supposons d'abord qu'un de ces corps, le plus facile à hydrogéner contienne des traces, non décelables à l'analyse

(1) Thèse de doctorat, Paris 1913.
(2) C. r. t 175, p. 1077, (1922)

d'un poison du platine ; dans ce cas la vitesse d'hydrogénation de ce corps sera inférieure à sa vitesse vraie, ou bien il ne s'hydrogènera pas du tout, et de cette façon la mesure ne correspondra pas à la réalité. Notons que les connaissances actuelles sur ces poisons sont fort limitées, mais qu'il en suffit de quantités excessivement petites pour paralyser le catalyseur.

Ainsi MM. Vavon et Husson(1) indiquent que 2, mg. 3 de sulfure de carbone arrête l'hydrogénation de la propione avec 3 gr. de noir de platine.

D'autre part on peut envisager trois phases dans l'hydrogénation avec le noir de platine(2).

1) L'hydrogène se dissout et arrive au catalyseur.

2) Le corps à hydrogéner se diffuse, atteint le catalyseur et réagit sur l'hydrogène.

3) Le produit de l'hydrogénation quitte la surface du catalyseur, et se diffuse dans le solvant.

La vitesse globale de la réaction dépend donc de celles de ces trois phases, de sorte que deux corps peuvent avoir la même vitesse globale, sans avoir la même affinité pour l'hydrogène. Il est donc préférable de ne pas comparer deux cétones en mesurant séparément leurs vitesses globales.

On peut, pour éviter ces inconvénients, s'adresser à deux méthodes : 1) une méthode d'empoisonnement. 2) une méthode de partage de l'hydrogène.

La première méthode repose sur le fait, trouvé par MM. Vavon et Husson(3), que chaque corps exige pour s'hydrogéner un platine d'activité su-

(3) C. r. t 175 p. 275 (1922)
(1) C. r. t 175 p. 278 (1922)
(2) Vavon C. r. t 173 p. 360 (1921)

périeure à un certain minimum, et que ce minimum varie avec les différents corps. L'activité du catalyseur peut être diminuée par différents moyens : emploi prolongé, chauffage à température élevée, empoisonnement partiel par addition d'une substance convenable—, par exemple le sulfure de carbone.

On pourrait donc songer à repérer la facilité d'hydrogénation des différents corps par les poids de sulfure de carbone nécessaires pour arrêter la réaction, ces poids, toutes choses égales d'ailleurs, étant variables d'un corps à l'autre. Malheureusement cette méthode n'est pas assez sensible, et ne peut pas être appliquée pour des corps qui présentent des vitesses d'hydrogénation voisines.

MÉTHODE DE PARTAGE DE L'HYDROGÈNE

Pour éviter ces inconvénients, il est préférable de comparer chacun des corps à une substance-type(1), qui a une affinité pour l'hydrogène de l'ordre de celle des corps à étudier. Après une hydrogénation partielle du mélange du corps à étudier et du corps étalon, on trouve facilement, par une analyse appropriée, comment l'hydrogène fixé s'est partagé entre les deux substances. En opérant dans les mêmes conditions, avec tous les autres corps à comparer, on obtient de même leur affinité pour l'hydrogène par rapport à celle du corps étalon, ce qui permet de comparer leurs affinités respectives pour l'hydrogène.

Les corps employés ici sont les quatre cétones

(1) Vavon et Husson, C. r. t 176. p. 990 ;1923)

isomères étudiés dans les chapitres précédents. J'ai de plus étudié deux autres cétones : l'heptanone-4 (butyrone) et la cyclohexanone, afin de raccorder les résultats obtenus sur les cétones en C^9 aux résultats obtenus par ailleurs sur la butyrone et ses isomères(1), la cyclohexanone et ses homologues(2).

Il n'existe pas de méthode pratique pour doser facilement et rapidement les cétones ; pour cette raison il fallait chercher un corps étalon, lui-même facile à doser en présence des produits d'hydrogénation. Tels pouvaient être un acide éthylénique, un phénol ou un corps actif optiquement. Mais les acides éthyléniques s'hydrogènent très vite, tandis que les cétones sont parmi les corps les plus difficiles à hydrogéner. J'ai essayé l'emploi du camphre, corps actif, mais il s'hydrogène très lentement (voir chapitre VI). J'ai pensé au phénol, mais M. Détrie(3) a indiqué qu'il s'hydrogène rapidement. J'ai essayé alors le thymol, $C^6H^3CH^3(1)OH(3)C^3H^7(4)$ et l'o-crésol, pensant que ces corps présenteraient des difficultés stériques et par suite s'hydrogéneraient plus difficilement que le phénol.

Les résultats obtenus avec le thymol furent satisfaisants et c'est lui que j'ai adopté comme corps étalon. J'ai de même fait une série d'essais avec l'o-crésol.

Dosage du tymol. — J'ai appliqué la méthode indiquée par Redmann, Weith et Brock(4) pour doser le phénol, les crésols et le thymol.

(1) Kleiner — Thèse de la Faculté des sciences de Nancy, 1923.
(2) Berton, expériences inédites.
(3) Thèse de doctorat de la faculté des sciences de Nancy 1922.
(4) Chem. News. t 109-10. p 176.

Le principe de la méthode est le suivant : les phénols ci-dessus réagissent en solutions diluées en milieu alcalin, avec un excès d'iode, et donnent des dérivés iodés. L'excès d'iode est titré en retour à l'hyposulfite.

Mode opératoire On prélève d'une solution de thymol une quantité qui ne dépasse pas 0 gr.02, qu'on introduit dans un flacon, puis on ajoute 50 cmc. d'une solution normale de bicarbonate de sodium, 50 cmc. d'eau et 15 cmc. d'iode et on agite quelques minutes. Puis on verse dans le flacon 5 cm. d'une solution d'iodure de potassium à 20%, et 50 cmc d'acide sulfurique 2 n., après agitation on titre à l'hyposulfite l'excès d'iode.

Le thymol réagit avec quatre atomes d'hydrogène et donne un dérivé diodé.

J'ai vérifié que cette méthode est applicable en présence d'alcool, d'acide acétique, d'acétate d'éthyle, c'est-à-dire des corps qui accompagnent le thymol dans les liqueurs où on doit le doser.

Hydrogénation du thymol. — L'hydrogénation du thymol n'est pas une réaction simple, c'est-à-dire que les produits formés sont nombreux : menthone, menthol et menthane. Pour connaître les quantités d'hydrogène fixées par le thymol, j'ai construit la courbe d'hydrogénation donnant les volumes de gaz absorbés en fonction de la quantité du thymol disparu.

J'ai hydrogéné 3 gr. 9963 de thymol dissous dans 105 cmc. d'acide acétique avec 2 gr. de platine, en faisant des prélèvements de 5 cmc. après la fixation de tous les $0^l,2$ d'hydrogène. Le thymol restant est dosé dans chaque portion pré-

levée, et par différence on connaît le thymol hydrogéné en fonction de la quantité d'hydrogène fixé.

La quantité totale d'hydrogène absorbé est de 3,4 molécule de thymol.

Le tableau suivant donne les quantités d'hydrogène fixé en fonction de la quantité de thymol hydrogéné.

Thymol °/₀ hydrogéné	7.6	17.7	26.2	35.4	39	48.5
Hydrogène °/₀ fixé	8.4	16.8	25.2	33.6	42	50.4
Thymol °/₀ hydrogéné	56.8	65.8	74	83.2	90	100
Hydrogène °/₀ fixé	58.8	67.2	75.6	84	92	100

Le diagramme construit d'après ce tableau donne presque une droite.

Hydrogénation des mélanges de cétones et de thymol.

L'hydrogénation est faite en présence de noir de platine d'après la méthode de M. Vavon.

On fait un mélange de 1/100 de mol. de cétone et 1/330 de mol. de thymol ou d'o-crésol dissous dans 35 cmc. d'acide acétique. La quantité d'hydrogène qui correspond à une hydrogénation complète de ce mélange est de 0l, 5, on en fixe seulement la moitié soit 0l, 25.

Après arrêt de l'agitation, on laisse déposer le platine, décante et prélève un cmc. de cette solution dans laquelle on dose le thymol non hydrogéné.

Solutions employées : iode (4 gr. 35 par litre), hyposulfite (19 gr. 14 par litre).

Iode calculé pour un cmc. du mélange, si le thymol ne s'hydrogène pas du tout — 9,8 cmc.

REMARQUE. — Pour que les résultats ainsi obtenus aient un intérêt, il faut que le classement des cétones reste le même, quand varient les différents facteurs dont dépend la catalyse : quantité et qualité du platine, nature du solvant et aussi quand varie l'étalon employé.

J'ai fait toute une série d'expériences dans des conditions variées afin de vérifier ce fait.

RESULTATS D'EXPERIENCES

I. - Quantité du catalyseur.

a) Essais avec 1 gr. de platine de l'échantillon. A.

1) *Nonanone-5 (valérone).*

Temps employé 4 minutes.
Iode titré 8,5 cmc.
Cétone hydrogénée 87%.

2) *Méthyl-3-octanone-4.*

Temps employé 15 minutes.
Iode titré 7 cmc.
Cétone hydrogénée 71%.

3) *Diméthyl-3-5-heptanone-4.*

Temps employé 25 minutes.
Iode titré 4,7 cmc.
Cétone hydrogénée 48%

4) *Tétraméthyl-2-2'-4-4'-pentanone-3 (pivalone)*

Temps employé 31 minutes.
Iode titré 3,8 cmc.
Cétone hydrogénée 39%.

b) Essais avec 0 gr. 5 de platine de l'échantillon. A.

(*1 Nonanone-5.*

Temps employé 11 minutes.
Iode titré 8,2 cmc.
Cétone hydrogénée 84%.

2) Méthyloctanone.

Temps employé 37 minutes.
Iode titré 6,8 cmc.
Cétone hydrogénée 69%.

Ces deux essais suffisent à montrer que la variation du poids du platine ne change pas sensiblement les résultats.

II. - Qualité du catalyseur.

b) Essais avec 1 gr. de platine de l'échantillon. B.

(moins actif que le précédent A.).

1) Cyclohexanone.

Temps employé 4 minutes.
Iode titré 8,3 cmc.
Cétone hydrogénée 80%.

2) Heptanone-4 (butyrone).

Temps employé 9 minutes.
Iode titré 6,8 cmc.
Cétone hydrogénée 69%.

3) Nonanone-5.

Temps employé 11 minutes.
Iode titré 6,0 cmc.
Cétone hydrogénée 62%.

4) Méthyloctanone.

Temps employé 30 minutes.
Iode titré 4,7 cmc.
Cétone hydrogénée 48%.

5) Diméthylheptanone.

Temps employé 46 minutes.
Iode titré 2,3 cmc.
Cétone hydrogénée 23%.

6) Tétraméthylpentanone.

Temps employé 60 minutes.
Iode titré 1,5 cmc.
Cétone hydrogénée 15%.

Dans cette série d'essais, quoique le pourcentage des cétones hydrogénées soit différent de celui de la série précédente, néanmoins leur classement reste le même.

III. - Nature du solvant.

J'ai essayé d'hydrogéner les cétones ci-dessus dans d'autres solvants : alcool et acétate d'éthyle, mais la vitesse d'hydrogénation était excessivement lente. Je n'ai réussi à hydrogéner que partiellement la nonanone-5 et la méthyl-3 octanone -4. Par extrapolation on trouve des chiffres qui donnent le même classement. Ici se trouve vérifié encore une fois le fait, constaté maintes fois, que le meilleur solvant pour la catalyse au noir de platine est l'acide acétique.

IV. - Nature du corps étalon.

J'ai fait également une série d'hydrogénations en présence d'un autre corps étalon. Comme tel j'ai choisi l'o-crésol.

Hydrogénation de l'o-crésol. — On dissout 2 gr. 7025 de l'o-crésol dans 100 cmc. d'acide acétique et on hydrogène complètement avec 2 gr. de platine. On fait comme pour le thymol, des prélèvements de 5 cmc. après chaque 0l. 2 d'hydrogène fixé et on dose le crésol non hydrogéné d'après la méthode de Redmann décrite ci-dessus.

La quantité totale d'hydrogène fixée est de 3,3 mol. par molécule de crésol.

Dans le tableau ci-dessous sont données les quantités d'hydrogène fixées en fonction du crésol disparu.

O-crésol o/o hydrogéné	11.5	25	37	49.1	61.5	69.3	81.8	92.7	100
Hydrogène o/o fixé.	11.8	23.5	35.3	47	58.8	70.6	82.3	94.1	100

Ces résultats exprimés graphiquement donnent presque une droite.

Essais avec de l'o-crésol et 1 gr. de platine de l'échantillon C

1) *Nonanone-5.*

Temps employé 12 minutes.
Iode titré 2,3 cmc.
Cétone hydrogénée 23%.

2) *Méthyloctanone.*

Temps employé 17 minutes.
Iode titré 1,1 cmc.
Cétone hydrogénée 11%.

3) *Diméthylheptanone.*

Temps employé 18 minutes.
Iode titré 0,5 cmc.
Cétone hydrogénée 5%.

4) Tétraméthylpentanone.

Temps employé 20 minutes.
Iode titré 0,3 cmc.
Cétone hydrogénée 3%.

En changeant la nature du corps étalon, les quantités de cétones hydrogénées se trouvent notablement diminuées, mais leur classement reste toujours le même.

Les résultats de ces quatre séries d'expérience exprimés en cétone % hydrogénée peuvent être résumés dans le tableau suivant :

CÉTONES.	En présence du thymol			En présence d'o-crésol.
	1 gr.Pt A	1/2 gr. Pt A	1 gr.Pt B	1 gr.Pt C
Cyclohexanone . .	—	—	80	—
Heptanone-4 . . .	—	—	69	—
Nonanone-5 . . .	87	84	62	23
Méthyl-3-octanone-4	71	69	48	11
Diméthyl-3-5-heptanone 4. .	48	—	23	5
Tétraméthyl-2-2'-4-4' pentanone-3. .	39	—	15	3

Conclusions générales. — Des résultats obtenus il ressort qu'en changeant la quantité et la qualité du catalyseur et la nature du solvant et du corps étalon, quoique la vitesse de réaction change, le classement des cétones reste toujours le même.

Ici se trouve de nouveau vérifiées les lois de l'empêchement stérique : la plus difficile à hydrogéner est la tétraméthylpentanone qui ne réagit pas du tout avec l'hydroxylamine et la phényl-

hydrazine, après viennent successivement les cétones avec des molécules de moins en moins ramifiées.

Les deux autres cétones : l'heptanone et la cyclohexanone se classent comme dans les chapitres précédents.

MÉTHODE D'EMPOISONNEMENT.

Etant donné le peu de sensibilité de la méthode, je n'ai comparé que les deux cétones extrêmes du classement précédent : pivalone et valérone.

Mode opératoire - On dissout 1 / 200 de mol. de tétraméthylpentanone dans 25 cmc. d'acide acétique, et on hydrogène avec 1 gr. de platine. Les premiers 20 cmc. d'hydrogène sont fixés en 11 minutes ; on ajoute 0 mg. 7 de sulfure de carbone, le poison connu du noir de platine, les 10 cmc sont fixés en 27 minutes ; on ajoute à nouveau 0 mg. 2, le même volume est fixé en 62 minutes, et par une nouvelle addition de 0 mg. 2 (soit en tout 1 mg. 1 de sulfure de carbone), la réaction s'arrête. Après avoir introduit 1 / 200 de mol. de nonanone-5, l'hydrogénation repart, et les premiers 20 cmc. sont fixés en 2 minutes, les seconds 20 cmc dans le même temps.

Pour me rendre compte de la vitesse avec laquelle l'hydrogène est fixé par chacune de ces deux cétones, je les ai hydrogénées séparément, dans les mêmes conditions mais sans poison.

Les vitesses restent différentes, mais l'écart est beaucoup plus petit qu'en présence de poison.

Voici les résultats obtenus ;

Volume d'hydrogène fixé	Tétraméthylpentanone	Nonanone-5
1^l. 025	10 min.	0,5 min.
0^l. 05	17 —	0,5 —
0^l. 075	37 —	0,5 —
0^l. 1	45 —	0,5 —

On voit qu'un platine progressivement empoisonné n'est pas capable d'hydrogéner une cétone, tandis qu'il peut en hydrogéner une autre. Par conséquent pour hydrogéner un corps il y a bien une limite d'activité du catalyseur nécessaire, au dessous de laquelle le corps ne s'hydrogène pas. Cette limite est d'autant plus grande pour les cétones que leur molécule est plus ramifiée.

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par la précédente méthode.

CHAPITRE V.

Préparation des Alcools.

Les alcools de trois des cétones décrites dans le chapitre I n'étant pas connues j'ai cherché à les préparer et à les étudier. La méthode catalytique de M. Vavon, précédemment décrite était tout indiquée pour cette préparation.

DIBUTYLCARBINOL. C^4H^9-CH.OH-C^4H^9.

On dissout 20 gr. de nonanone-5 dans 50 cmc. d'acide acétique et on hydrogène avec 5 gr. de platine. L'hydrogénation est finie au bout de 25 minutes.

On laisse le platine se déposer, on décante sur un filtre, chasse l'acide acétique sous vide et distille l'alcool.

C'est un liquide à odeur agréable qui bout à 94° sous 15 m/m et 194° (corr.) sous la pression ordinaire.

$d^{18}_{4} = 0{,}823.$ $\quad n^{18}_{D} = 1{,}4289.$

Réfraction spécifique { trouvé 0,314 ; calculé 0,313

Analyse. — 0 gr. 1640 de substance ont donné 0 gr. 2060 d'eau et 0 gr. 4550 de gaz carbonique d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{20}O$
H	14,02	13,98
C	75,12	74,93

Allophanate. — J'ai préparé l'allophanate de cet alcool d'après la méthode de M. Béhal(1) qui consiste à faire réagir sur l'alcool, de l'acide cyanique, fourni par la dépolymérisation de l'acide cyanurique.

J'ai préparé l'acide cyanurique par le procédé de Walter(2) à partir de l'urée et de chlorure de zinc anhydre.

Mode opératoire. — On met l'acide cyanurique dans un tube de combustion chauffé au rouge sombre. A cette température cet acide se dépolymérise en gaz cyanique qui est entraîné par un courant lent de gaz carbonique et qui vient barboter dans l'alcool refroidi. L'alcool commence à se troubler et bientôt se prend en une masse qui après refroidissement est broyée et lavée à l'éther anhydre, puis desséchée. L'allophanate est recristallisé dans de l'alcool absolu.

Il fond à 158°.

Dosage d'azote. — 0 gr. 1559 de substance ont donné 0 gr. 0195 d'azote, d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{21}O^3N^2$
N	12,51	12,29

MÉTHYL-3-OCTANOL-4.

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

On dissout 15 gr. de méthyloctanone dans 30

(1) Bull. soc. chim. t 25. p. 473 (1919).

(2) Journ. f. pr. ch, t 76 p. 126. (1909).

cmc. d'acide acétique et hydrogène en présence de 4 gr. de platine. L'hydrogénation est finie au bout de 3 heures.

L'alcool retiré du mélange comme il a été dit plus haut, bout à 82° sous 12 m/m et 180° (corr.) sous la pression ordinaire.

$d_4^{18} = 0,834$ $\qquad$ $n_D^{18} = 1,4325$

Réfraction spécifique { trouvé 0,311 ; calculé 0,313

Analyse.— 0 gr. 1547 de substance ont donné 0 gr. 1901 d'eau et 0 gr. 4282 de gaz carbonique d'où en centièmes :

	trouvé	calculé pour $C^9H^{20}O$
H	13,75	13,98
C	74,80	74,93

Allophanate— Il est préparé comme il a été dit plus haut et fond à 160°.

Dosage d'azote. — 0 gr. 1021 de substance ont donné 0 gr. 0129 d'azote, d'où en centièmes :

	trouvé	calculé pour $C^{11}H^{21}O^3N^2$
N	12,64	12,29

DIMÉTHYL-3-5-HEPTANOL-4

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

15 gr. de la diméthyl-3-5-heptanone-4 dans 30 cmc. d'acide acétique avec 4 gr. de platine ont fixé la quantité d'hydrogène théorique en 5 heures et demie.

L'alcool retiré du mélange, comme il a été dit plus haut, bout à 171° (corr).

$d_4^{18} = 0,836$ $n_D^{18} = 1,4330$

Réfraction spécifique { Trouvé 0,311 ; calculé 0,313

Analyse. — 0 gr. 2271 de substance ont donné 0 gr. 2803 d'eau et 0 gr. 6305 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	trouvé	calculé pour $C^9H^{20}O$
H	13,81	13,98
C	75,04	74,93

Allophanate. — Préparé comme les précédents. Il fond à 163°.

Dosage d'azote. — 0 gr. 1842 de substance ont donné 0 gr. 0230 d'azote, d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{21}O^3N^2$
N	12,48	12,29

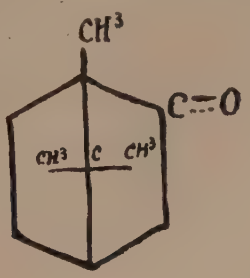
CHAPITRE VI.

Application de l'empêchement stérique à l'hydrogénation du camphe.

Dans un des chapitres précédents j'ai été amené à essayer l'hydrogénation de plusieurs substances, afin de trouver un corps étalon pour comparer les cétones isomères. Mes essais ont porté aussi sur le camphre qui s'hydrogène d'ailleurs difficilement.

On peut chercher *à priori* le produit formé dans l'hydrogénation en appliquant la théorie de l'empêchement stérique.

Si on adopte pour le camphre la formule de Bredt



et qu'on suppose l'hexagone dans le plan du papier, le pont en avant et le groupe méthyle en arrière de ce plan, la double liaison de la fonction cétone est dans un plan perpendiculaire au plan de la feuille ; la valence en trait plein se

trouvant du côté du pont et celle en pointillé du côté opposé.

L'accès à la fonction cétone pour des molécules d'hydrogène qui arrivent du côté du pont est plus gêné que pour celles qui viennent du côté opposé. Par conséquent ce sera la liaison marquée en pointillé qui sera rompue et l'oxhydryle viendra se placer en *cis* par rapport au groupe isopropyle et l'hydrogène ira en sens inverse(1).

D'autre part M. Minguin(2) en étudiant l'acétylation du bornéol et de l'isobornéol observa que le premier s'éthérifie plus facilement que le second. Ce fait peut s'expliquer par l'empêchement stérique : l'oxhydryle est du côté du pont dans l'isobornéol, en sens contraire dans le bornéol.

Ainsi donc par une double application de l'empêchement stérique, on arrive à cette conclusion, que le camphre doit donner de l'isobornéol par hydrogénation.

L'expérience vérifie cette conclusion. Pour réussir l'hydrogénation, il est nécessaire d'opérer sur une très petite quantité de camphre, diluée dans l'acide acétique.

Voici les résultats d'une telle expérience : 1 gr. 5 de camphre dissous dans 30 cmc. d'acide acétique a fixé 250 cmc. d'hydrogène en 3 heures en présence de 3 gr. de noir de platine.

Rotations du mélange.

Volume d'hydrogène fixé cmc.	0	150	250
$\times$ = 508	+ 2° 10'	+ 8'	— 58'
$\times$ = 546	+ 2° 36'	+ 12'	— 1° 4'
$\times$ = 436	+ 6° 4'	+ 1°4	— 1°36'

(1) L'hydrogénation du camphe droit par les méthodes habituelles (sodium e alcool) conduit à un mélange de bornéol droit et d'isobornéol gauche, dont les pou-

Les rotations de la dernière colonne donnent les pouvoirs rotatoires suivants :

$[\alpha]\ 578 = -19°3'$; $[\alpha]\ 546 = -21°3'$; $[\alpha]\ 436 = -32°3'$

d'où la dispersion $\frac{[\alpha]\ 436}{[\alpha]\ 578} = 1{,}67$. (La dispersion est = 1,86).

En considérant le signe du pouvoir rotatoire, sa grandeur et sa dispersion, on voit que le produit d'hydrogénation est l'isobornéol gauche, contenant encore un peu de camphre non hydrogéné.

HYDROGÉNATION DE L'OXIME DU CAMPHRE

En hydrogénant l'oxime du camphre droit avec de l'alcool amylique et de sodium, on obtient un mélange de bornylamine droite (P.F. = 163°) et de néobornylamine gauche (P.F. = 180°)(1).

Or si on applique ici les mêmes raisonnements que plus haut, l'hydrogénation en présence de noir de platine devra donner l'amine qui a la constitution de l'isobornéol.

Voici ce que donne l'expérience : 0 gr. 862 d'oxime de camphre dilué dans 25 cmc. d'ac. acétique ont fixé 260 cmc. d'hydrogène en 70 minutes en présence de 4 gr. de platine.

Pouvoirs rotatoires du mélange.

	Avant l'hydrog.	Après l'hydrog.
$\lambda = 578$	— 54°,5'	— 54°,5'
$\lambda = 546$	— 60°	— 62°
$\lambda = 436$	— 108°,1	— 106°,1

voirs rotatoires dans l'éther sont de $[\alpha]\ 589 = +39°3$ et $-30°2$.

(2) Bull. Soc. Chim. (3), t. 27, p. 685 (1902).

(1) Forscher, Jour. of. chem. Soc of. London, t 73, p. 390.

Le produit d'hydrogénation est gauche et fond à 180°, comme la néobornylamine.

Il est vraisemblable que cette néobornylamine a la constitution de l'isobornéol. Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de cette question.

CONCLUSIONS

En résumé ce travail contient :

1. — La préparation de quatre cétones isomères, dont trois étaient inconnues jusqu'à ce jour, cétones que j'ai caractérisées par leurs semicarbazones.

2. — J'ai été amené au cours de ces préparations à étudier l'action du gaz carbonique sur le chlorure de butyle et à préciser les conditions qui permettent d'obtenir soit l'acide valérique seul, soit le tributylcarbinol.

3. — J'ai préparé aussi quatre alcools nouveaux et leurs allophanates.

4. — J'ai étudié la vitesse de réaction des cétones avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine et l'hydrogène. Les résultats obtenus sont d'accord avec les lois de l'empêchement stérique : la vitesse de réaction étant d'autant plus faible que la molécule est plus ramifiée au voisinage immédiat de la fonction cétone.

5. — Enfin en appliquant les précédents résultats à l'hydrogénation du camphre, j'ai pu prévoir la formation d'isobornéol, prévision vérifiée par l'expérience.

Vu et approuvé :
Nancy, le 2 Juillet 1923,
Le Doyen de la Faculté des Sciences.
PEFIT.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 2 Juillet 1923,
Le Recteur de l'Academie de Nancy,
Ch. ADAM.
MEMBRE DE L'INSTITUT

SECONDE THÈSE

—⊙—

Proposition donnée par la Faculté

Minerais, Séparation et Propriétés des Terres rares.

Vu et approuvé :
Nancy, le 2 Juillet 1923,
Le Doyen de la Faculté des Sciences.
PETIT.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 2 Juillet 1923,
Le Recteur de l'Academie de Nancy,
CH. ADAM.
MEMBRE DE L'INSTITUT